

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

553675

(43) 国際公開日
2004 年 10 月 28 日 (28.10.2004)

PCT

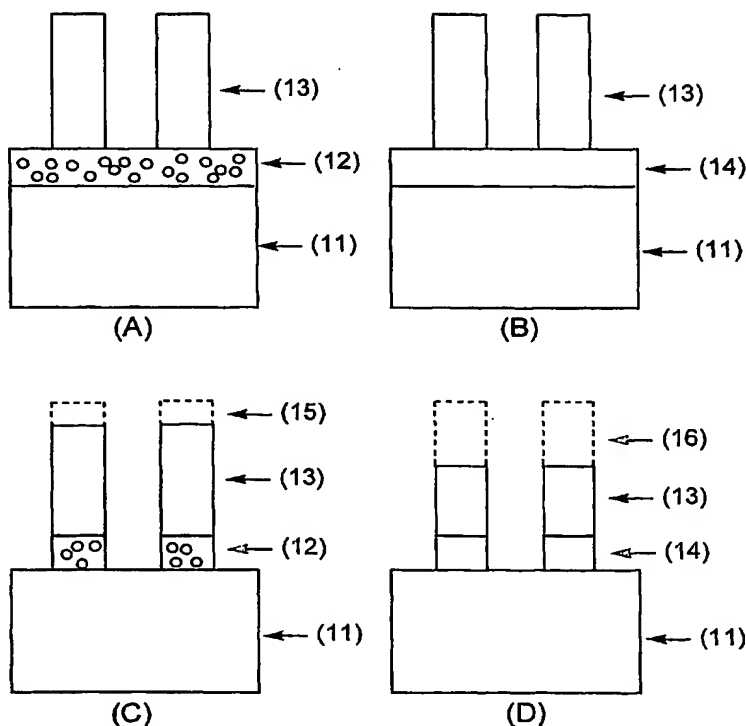
(10) 国際公開番号
WO 2004/092840 A1

- (51) 国際特許分類⁷: G03F 7/11, H01L 21/027 (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 竹井 敏 (TAKEI, Satoshi) [JP/JP]; 〒9392753 富山県婦負郡婦中町笹倉 6 3 5 日産化学工業株式会社富山研究開発センター内 Toyama (JP). 境田 康志 (SAKAIDA, Yasushi) [JP/JP]; 〒9392753 富山県婦負郡婦中町笹倉 6 3 5 日産化学工業株式会社富山研究開発センター内 Toyama (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/005446
- (22) 国際出願日: 2004 年 4 月 16 日 (16.04.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-112667 2003 年 4 月 17 日 (17.04.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日産化学工業株式会社 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町 3 丁目 7 番地 1 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,

[続葉有]

(54) Title: POROUS UNDERLAYER FILM AND UNDERLAYER FILM FORMING COMPOSITION USED FOR FORMING THE SAME

(54) 発明の名称: 多孔質下層膜及び多孔質下層膜を形成するための下層膜形成組成物



(57) Abstract: An underlayer film for use in the lithography process for manufacturing semiconductor devices, which is free from intermixing with a photoresist layer, exhibiting dry etching rate higher than that of photoresist. In particular, an underlayer film forming composition for forming a porous underlayer film used for manufacturing semiconductor devices, which composition comprises a blowing agent, an organic material and a solvent, or comprises a polymer having blowing groups and a solvent. The underlayer film formed from the composition has a porous structure having pores in the interior thereof, thereby attaining high dry etching rate.

(57) 要約: フォトリソスト層とのインターミキシングが起こらず、フォトリソストに比較して大きなドライエッチング速度を有する、半導体装置製造のリソグラフィプロセスにおいて使用される下層膜を提供する。具体的には、発泡剤、有機材料及び溶剤を含む、又は、発泡性基を有するポリマー及び溶剤を含む、半導体装置の製造に使用される多孔質下層膜を形成するための下層膜形成組成物。当該組成物より形成された下層膜は、その内部に空孔を有する多孔質構造となり、大きなドライエッチング速度の達成が可能である。

WO 2004/092840 A1



NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

多孔質下層膜及び多孔質下層膜を形成するための下層膜形成組成物

技術分野

本発明は、半導体基板とフォトレジストの間に多孔質下層膜を形成することを含む、半導体装置の製造に用いられるフォトレジストパターンの形成方法に関するものである。

また、本発明は、半導体装置の製造に用いられるフォトレジストパターンの形成において使用される多孔質下層膜を形成するための下層膜形成組成物に関するものであり、そして、該下層膜形成組成物を用いた多孔質下層膜の形成方法、並びに該下層膜形成組成物より形成される多孔質下層膜に関するものである。

背景技術

従来から半導体装置の製造において、フォトレジストを用いたリソグラフィーによる微細加工が行われている。前記微細加工はシリコンウエハ等の半導体基板上にフォトレジストの薄膜を形成し、その上に半導体デバイスのパターンが描かれたマスクパターンを介して紫外線などの活性光線を照射し、現像し、得られたフォトレジストパターンを保護膜として基板をエッチング処理することにより、基板表面に、前記パターンに対応する微細凹凸を形成する加工法である。ところが、近年、半導体デバイスの高集積度化が進み、使用される活性光線もKrFエキシマレーザ（248nm）からArFエキシマレーザ（193nm）へと短波長化される傾向にある。これに伴い活性光線の基板からの乱反射や定在波の影響が大きな問題となってきた。そこで、この問題を解決すべく、フォトレジストと基板の間に反射防止膜（Bottom Anti-Reflective Coating、BARC）を設ける方法が広く検討されている。かかる反射防止膜としては、その使用の容易さなどから、吸光性物質と高分子化合物等とからなる有機反射防止膜について数多くの検討が行われており、例えば、架橋反応基であるヒドロキシル基と吸光基を同一分子内に有するアクリル樹脂型反射防止膜や架

橋反応基であるヒドロキシル基と吸光基を同一分子内に有するノボラック樹脂型反射防止膜等が挙げられる（例えば、特許文献1、特許文献2参照。）。

有機反射防止膜に要求される特性としては、光や放射線に対して大きな吸光度を有すること、フォトレジスト層とのインターミキシングが起こらないこと（フォトレジスト溶剤に不溶であること）、加熱焼成時に反射防止膜から上層のフォトレジストへの低分子物質の拡散が生じないこと、フォトレジストに比べて大きなドライエッチング速度を有すること等がある（例えば、非特許文献1、非特許文献2、非特許文献3参照。）。

また、近年、半導体装置のパターンルールの微細化に伴い明らかになってきた配線遅延の問題を解決するために、配線材料として銅を使用する検討が行われている。そして、それと共に半導体基板への配線形成方法としてデュアルダマシンプロセスの検討が行われている。デュアルダマシンプロセスではビアホールが形成され、大きなアスペクト比を有する基板に対して反射防止膜が形成されることになる。そのため、このプロセスに使用される反射防止膜に対しては、ホールを隙間なく充填することができる埋め込み特性や、基板表面に平坦な膜が形成されるようになる平坦化特性などが要求されている。

しかし、有機系反射防止膜用材料を大きなアスペクト比を有する基板に適用することは難しく、近年、埋め込み特性や平坦化特性に重点をおいた材料が開発されるようになってきた（例えば、特許文献3、特許文献4、特許文献5、特許文献6参照。）。

また、半導体などのデバイス製造において、誘電体層によるフォトレジスト層のポイズニング効果を減少させるために、架橋可能なポリマー等を含む組成物より形成されるバリア層を、誘電体層とフォトレジスト層の間に設けるという方法が開示されている（例えば、特許文献7参照。）。

このように、近年の半導体装置の製造においては、反射防止効果を初め、さまざまな効果を達成するために、半導体基板とフォトレジストの間、すなわちフォトレジストの下層として、有機化合物を含む組成物から形成される有機系の下層膜が配置されるようになってきている。

ところで、そのような下層膜は、フォトレジストに比較して大きなドライエッ

チング速度を有することが必要である。半導体基板の加工は、パターンが形成されたフォトリジストを保護膜としてドライエッチングによりなされるが、その際、基板に先立ち、まず、フォトリジストを保護膜としてドライエッチングによる下層膜の除去が行なわれる。そのため、下層膜の除去の際にもフォトリジストの膜厚の減少が起こる。そして、下層膜の除去に長い時間を要するものであると、フォトリジスト膜厚の減少量が大きくなり、基板の加工に必要な膜厚を確保できなくなるといった問題が生じる。特に、近年、フォトリジストパターンの線幅の微細化に伴い、フォトリジストの倒壊等を防止するためにフォトリジストの薄膜化が望まれるようになってきている。そのため、従来にも増して、短時間で除去可能な下層膜、すなわち、大きなドライエッチング速度を有する下層膜が求められるようになってきている。

特許文献1：米国特許第5919599号明細書

特許文献2：米国特許第5693691号明細書

特許文献3：特開2000-294504号公報

特許文献4：特開2002-47430号公報

特許文献5：特開2002-190519号公報

特許文献6：国際公開第02/05035号パンフレット

特許文献7：特開2002-128847号公報

非特許文献1：トム・リンチ (Tom Lynch) 他3名、「プロパティアンドパーフォーマンスオブニアールUVリフレクティビティコントロールレーヤー (Properties and Performance of Near UV Reflectivity Control Layers)」、(米国)、インアドバンスインレジストテクノロジーアンドプロセッシングXI (in Advances in Resist Technology and Processing XI)、オムカラム・ナラマス (Omkaram Nalamasu) 編、プロシーディングスオブエスピーアイイー (Proceedings of SPIE)、1994年、第2195巻 (Vol. 2195)、p. 225-229

非特許文献2：ジー・テイラー (G. Taylor) 他13名、「メタクリレ

ートレジストアンドアンチリフレクティブコーティングフォー１９３nmリソグラフィ（Methacrylate Resist and Antireflective Coatings for 193nm Lithography）」、（米国）、インマイクロリソグラフィ１９９９：アドバンスインレジストテクノロジーアンドプロセッシングXVI（in Microlithography 1999:Advances in Resist Technology and Processing XVI）、ウイル・コンレイ（Will Conley）編、プロシーディングスオブエスピーアイイー（Proceedings of SPIE）、１９９９年、第３６７８巻（Vol. 3678）、p. 174-185

非特許文献３：ジム・ディー・メーダー（Jim D. Meador）他６名、「リセントプログレスイン１９３nmアンチリフレクティブコーティングス（Recent Progress in 193nm Antireflective Coatings）」、（米国）、インマイクロリソグラフィ１９９９：アドバンスインレジストテクノロジーアンドプロセッシングXVI（in Microlithography 1999:Advances in Resist Technology and Processing XVI）、ウイル・コンレイ（Will Conley）編、プロシーディングスオブエスピーアイイー（Proceedings of SPIE）、１９９９年、第３６７８巻（Vol. 3678）、p. 800-809

こうした現状に鑑み本発明者等は鋭意研究を重ねた結果、下層膜を空孔を有した膜、すなわち、多孔質下層膜とすることにより、その、ドライエッチングによる除去の速度を高めることができるということを見出し、本発明を完成したものである。

すなわち、本発明の目的は、大きなドライエッチング速度を有する多孔質下層膜を半導体基板上に形成することを含む、半導体装置の製造に用いるフォトリジストパターンの形成方法を提供することにある。

また、本発明の目的は、多孔質下層膜の形成に使用される下層膜形成組成物を提供することであり、また、該組成物より形成される多孔質下層膜、並びに該組

成物を用いた多孔質下層膜の形成方法を提供することにある。

発明の開示

本発明は、第1観点として、半導体基板上に多孔質下層膜を形成する工程、該多孔質下層膜の上にフォトレジストの層を形成する工程、前記多孔質下層膜と前記フォトレジストで被覆された半導体基板を露光する工程、前記露光後に前記フォトレジストを現像する工程、及び前記フォトレジストが現像除去された部分の多孔質下層膜をエッチングにより除去する工程、を含む、半導体装置の製造に用いるフォトレジストパターンの形成方法、

第2観点として、前記半導体基板上に多孔質下層膜を形成する工程の前又は後に、反射防止膜又は平坦化膜を形成する工程を更に含む、第1観点到記載フォトレジストパターンの形成方法、

第3観点として、前記多孔質下層膜が、半導体基板上に発泡剤又は発泡性基を有するポリマーを含む下層膜形成組成物を塗布し、加熱することによって形成されるものである第1観点到記載のフォトレジストパターンの形成方法、

第4観点として、発泡剤、有機材料及び溶剤を含む、半導体装置の製造に使用される多孔質下層膜を形成するための下層膜形成組成物、

第5観点として、発泡性基を有するポリマー及び溶剤を含む、半導体装置の製造に使用される多孔質下層膜を形成するための下層膜形成組成物、

第6観点として、発泡性基を有するポリマー、有機材料及び溶剤を含む、半導体装置の製造に使用される多孔質下層膜を形成するための下層膜形成組成物、

第7観点として、前記発泡剤が、加熱により分解し窒素、二酸化炭素又は水蒸気を発生するものである第4観点到記載の下層膜形成組成物、

第8観点として、前記発泡性基を有するポリマーが、加熱により分解し窒素、二酸化炭素又は水蒸気を発生するものである第5観点又は第6観点到記載の下層膜形成組成物、

第9観点として、前記有機材料が、ポリマー、架橋性化合物及び吸光性化合物からなる群から選ばれる少なくとも一つの成分を含むものである第4観点又は第6観点到記載の下層膜形成組成物、

第10観点として、前記ポリマーが、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環及びトリアジン環からなる群から選ばれる少なくとも一つの芳香環構造を有するものである第9観点に記載の下層膜形成組成物、

第11観点として、前記架橋性化合物が、少なくとも二つの架橋形成置換基を有するものである第9観点に記載の下層膜形成組成物、

第12観点として、前記吸光性化合物が、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環及びトリアジントリオン環からなる群から選ばれる少なくとも一つの環構造を有するものである第9観点に記載の下層膜形成組成物、

第13観点として、第4観点乃至第12観点のいずれか一つに記載の下層膜形成組成物を基板上に塗布し、加熱して多孔質下層膜を形成する工程、該多孔質下層膜上にフォトレジストの層を形成する工程、前記多孔質下層膜と前記フォトレジストで被覆された半導体基板を露光する工程、前記露光後に前記フォトレジストを現像する工程、及び前記フォトレジストが現像除去された部分の多孔質下層膜をエッチングにより除去する工程、を含む半導体装置の製造に用いるフォトレジストパターンの形成方法、である。

本発明は、かかる構成により、フォトレジストとのインターミキシングを起こさず、大きいドライエッチング速度を有する多孔質下層膜を提供することができる。

得られた多孔質下層膜は、ドライエッチングプロセス時における迅速な除去ができるため、半導体基板加工時に保護膜として機能するフォトレジストの膜厚の減少量を低減することが可能となる。

また、本発明の方法により、初期のフォトレジストの膜厚が小さい場合にも、半導体基板の加工に必要な、パターン化されたフォトレジスト及び下層膜からなる保護膜の確保が可能となる。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の多孔質下層膜を使用した製造プロセスにおける半導体基板の

フォトリジストパターンの断面構造を示す図であり、図中の符号（１１）は半導体基板を示し、（１２）は多孔質下層膜を示し、（１３）はフォトリジストを示し、（１４）は多孔質でない下層膜を示し、（１５）、（１６）はフォトリジストの膜厚の減少部分を示す。

発明を実施するための最良の形態

本発明は、空孔を有する下層膜、すなわち、多孔質下層膜が大きなエッチング速度を有することを見出したことに基づいている。

本発明は、多孔質下層膜を使用した半導体装置の製造に使用されるフォトリジストパターンの形成方法、多孔質下層膜の形成に使用される下層膜形成組成物、及び、該下層膜形成組成物を用いた多孔質下層膜の形成方法を提供することに関する。

本発明のフォトリジストパターンの形成方法においては、半導体基板上に多孔質下層膜が形成された後、その多孔質下層膜上にフォトリジストの層が形成される。ここで多孔質下層膜の膜厚としては、例えば３０～２０００ｎｍであり、または３０～１５００ｎｍであり、また、例えば、５０～１５００ｎｍである。フォトリジストの層の膜厚としては、例えば５０～１００００ｎｍであり、または５０～８０００ｎｍであり、また、例えば、１００～５０００ｎｍである。

多孔質下層膜において、その膜に占める空孔の割合としては、その体積として、例えば、５～８０％であり、または、１０～５０％であり、また、１０～３０％である。空孔の割合がこれより大きくなると、均一な膜の形成が困難となる。また、空孔の大きさとしては、孔径として、例えば、１～５００ｎｍであり、または、１～５０ｎｍである。空孔がこれより大きくなると、上層のフォトリジストのパターンの形成に悪い影響を及ぼすこととなる。

次に、多孔質下層膜とフォトリジストの層で被覆された半導体基板が、あらかじめ設定されたマスクを通して、 i 線、KrFエキシマレーザ、ArFエキシマレーザ等の光で露光される。露光後、必要に応じて露光後加熱（PEB：post exposure bake）を行う。そして、アルカリ性水溶液等を使用した現像により、設定されたパターンに従いフォトリジストが部分的に除去され

る（図１の（Ａ））。図１の（Ａ）において（１１）は半導体基板、（１２）は多孔質下層膜、（１３）はパターン化されたフォトレジスト、である。また、図１の（Ｂ）は多孔質でない下層膜（１４）を使用し、同様の工程により形成したフォトレジストを表す図である。

次いで、フォトレジストが除去された部分の下層膜をエッチングによって取り除き、半導体基板を露出させる（図１の（Ｃ）及び（Ｄ）は、（Ａ）及び（Ｂ）に対応して、半導体基板が部分的に露出した状態をそれぞれ表す）。その後、パターン化されたフォトレジスト及び下層膜を保護膜として、エッチングにより半導体基板が加工される。そのため、半導体基板の加工を行うに十分な保護膜、すなわちフォトレジストの厚さが必要とされる。

ところで、下層膜の除去の際、下層膜だけでなくフォトレジストもエッチングされ、その膜厚が減少する。そのため、下層膜のエッチングによる除去に長い時間を要すると、フォトレジストの膜厚の減少量が大きくなり、基板加工に必要なフォトレジストの膜厚の確保が困難となる。

本発明において使用される下層膜は空孔を有する膜、すなわち多孔質下層膜であるため、エッチングによって除去される速度が、多孔質でない下層膜に比べて大きいものである。そのため、下層膜除去に要する時間が短時間となり、その結果、フォトレジストの膜厚の減少量を抑えることができる。図１の（Ａ）から（Ｃ）への工程におけるフォトレジストの膜厚の減少量（１５）は、（Ｂ）から（Ｄ）への工程におけるフォトレジストの膜厚の減少量（１６）に比べ小さいものとなる。

本発明によれば、下層膜除去に伴うフォトレジスト膜厚の減少量が少ないものとなるため、半導体基板の加工に必要な膜厚を有するパターン化されたフォトレジストの形成が容易なものとなる。

フォトレジストの初期の膜厚を大きいものとすることは、アスペクト比（高さ（膜厚）／幅（線幅））を大きくすることとなる。しかし、アスペクト比が大きくなるにつれ、フォトレジスト現像時のパターン倒れの増加をもたらす等、不利な点が多く、初期のフォトレジストの膜厚を大きくすることには限界がある。特に、パターンサイズの微細化に伴い、フォトレジストの初期の膜厚は小さくなる傾向にある。本発明の方法によれば、このような状況においても、半導体基板の加工

に必要なパターン化されたフォトレジストの膜厚の確保が容易なものとなる。

本発明に使用される半導体基板には特に制限はなく、汎用されているものを使用することができる。例えば、シリコン／二酸化シリコン被覆基板、シリコンナイトライド基板、低誘電率材料（low- ϵ 材料）被覆基板等が使用される。

本発明において、多孔質下層膜層の上層に塗布、形成されるフォトレジストとしては特に制限はなく、汎用されているネガ型フォトレジスト、ポジ型フォトレジストのいずれも使用できる。例えば、ノボラック樹脂と1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルとからなるポジ型フォトレジスト、酸により分解してアルカリ溶解速度を上昇させる基を有するバインダーと光酸発生剤からなる化学増幅型フォトレジスト、酸により分解してフォトレジストのアルカリ溶解速度を上昇させる低分子化合物とアルカリ可溶性バインダーと光酸発生剤とからなる化学増幅型フォトレジスト、酸により分解してアルカリ溶解速度を上昇させる基を有するバインダーと酸により分解してフォトレジストのアルカリ溶解速度を上昇させる低分子化合物と光酸発生剤からなる化学増幅型フォトレジストなどがあり、例えば、シプレー社製商品名APEX-E、住友化学工業（株）製商品名PAR710、信越化学工業（株）製商品名SEPR430等が挙げられる。

フォトレジストの現像液としては、汎用されている現像液を使用することができる。例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液等の2.0%～3.0%のアルカリ水溶液が使用される。

本発明において、多孔質下層膜はエッチングにより除去される。エッチングはテトラフルオロメタン、パーフルオロシクロブタン（ C_4F_8 ）、パーフルオロプロパン（ C_3F_8 ）、トリフルオロメタン、一酸化炭素、アルゴン、酸素、窒素、六フッ化硫黄、ジフルオロメタン、三フッ化窒素、三フッ化塩素等のガスを用いて行われる。

本発明において、基板上に多孔質下層膜を形成する前、又は後に、反射防止膜、平坦化膜を形成することができる。これにより、基板からの反射光の低減、フォトレジスト膜厚の均一化等がなされ、フォトレジストパターンを精度良く形成することが可能となる。

本発明において、多孔質下層膜は、半導体基板上に発泡剤又は発泡性基を有す

るポリマーを含む下層膜形成組成物を塗布し、加熱することによって形成することができる。

下層膜形成組成物に含まれる前記発泡剤としては、例えば、加熱により分解し、窒素、二酸化炭素、水蒸気等の気体を発生するものを使用することができる。120～230℃に加熱することにより分解し、窒素を発生する発泡剤が好ましく使用される。

そのような発泡剤としては、アゾカルボン酸化合物、ジアゾアセトアミド化合物、アゾニトリル化合物、ベンゼンスルホヒドラジン化合物、及びニトロソ化合物等がある。具体例としては、アゾジカルボンアミド、アゾジカルボン酸バリウム、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、N,N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン、4,4'-オキシビスベンゼンスルホニルヒドラジド、4, 4'-アゾビス(4-シアノバレリック酸)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサンカルボニトリル)、1, 1'-アゾビス(N, N'-ジメチルホルムアミド)、1, 1'- (アゾジカルボニル) ジピペリジン、1, 3-ジフェニルトリアゼン、及び4-ニトロソレゾルシンモノメチルエーテル等が挙げられる。

下層膜形成組成物に含まれる前記発泡性基を有するポリマーとしては、加熱により分解し、窒素、二酸化炭素、水蒸気等の気体を発生するものが好ましく使用される。例えば、アゾカルボン酸構造、ジアゾアセトアミド構造、アゾニトリル構造、ベンゼンスルホヒドラジン構造、及びニトロソ構造等よりなる少なくとも一つの発泡性基を側鎖に有するポリエステル、ポリスチレン、ポリイミド、アクリルポリマー、メタクリルポリマー、ポリビニルエーテル、フェノールノボラック、ナフトールノボラック、ポリエーテル、ポリアミド、ポリカーボネート等の付加重合系ポリマー、縮重合系ポリマーを使用することができる。ここで、発泡性基を有するポリマーにおける発泡基の割合としては、例えば、0.1～30質量%であり、また、例えば0.1～20質量%であり、また、0.2～10質量%である。また、発泡性基を有するポリマーの分子量は、重量平均分子量として500以上であり、例えば、500～1000000であり、または、1000～500000であり、また、例えば3000～500000であり、または5000～300000である。

本発明の下層膜形成組成物の一つは、基本的に発泡剤、有機材料及び溶剤より成るものである。また、任意成分として架橋触媒、界面活性剤等を含むものである。本発明の下層膜形成組成物における固形分は、例えば0.1～50質量%であり、また、例えば5～40質量%であり、又は、10～35質量%である。ここで固形分とは、下層膜形成組成物の全成分から溶剤成分を除いたものである。

ここで、発泡剤は必須の成分であり、下層膜を多孔質にするためのものである。すなわち、下層膜形成時の加熱により発泡剤が分解し、窒素、二酸化炭素、水蒸気等の気体を発生し、これにより下層膜を多孔質とする。有機材料は、下層膜を形成する成分である。また、本発明の下層膜形成組成物は、スピンコート法等により半導体基板上に塗布する態様で使用されるため、溶液である。

本発明の下層膜形成組成物の固形分における発泡剤の割合としては、例えば、0.1～30質量%であり、また、例えば0.1～20質量%であり、また、0.2～10質量%である。発泡剤の割合がこれより小さい場合は、形成される下層膜の多孔質性が十分ではなく、また、これより大きい場合は、均一な下層膜を形成することが困難となる。固形分における有機材料の割合としては、例えば、70～99.9質量%であり、また、例えば80～99.9質量%であり、また、90～99.8質量%である。

本発明の下層膜形成組成物において、有機材料としては、特に限定されるものではない。これまでフォトリジストの下層に設けられる膜を形成するために使用されてきた有機材料を使用することができる。すなわち、反射防止膜用の有機材料や、平坦化用の有機材料、バリア層用の有機材料等を使用することができる。

有機材料としては、例えば、ポリマー、架橋性化合物、吸光性化合物等の成分が使用できる。そして、有機材料としては、ポリマー、架橋性化合物及び吸光性化合物の各成分をそれぞれ単独で使用するができるが、二つ以上の成分を組み合わせて用いることもできる。

有機材料の組み合わせとしては、ポリマーと架橋性化合物より成る場合、架橋性化合物と吸光性化合物より成る場合、ポリマーと吸光性化合物より成る場合、そして、ポリマー、架橋性化合物及び吸光性化合物より成る場合、とがある。有機材料がそのような成分の組み合わせである場合、各成分が有機材料に占める割

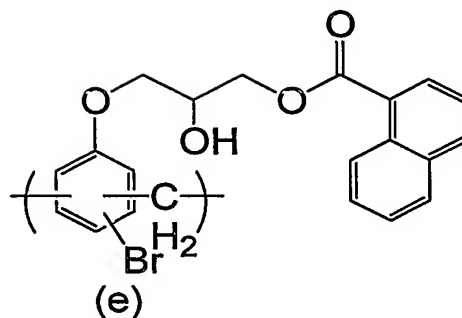
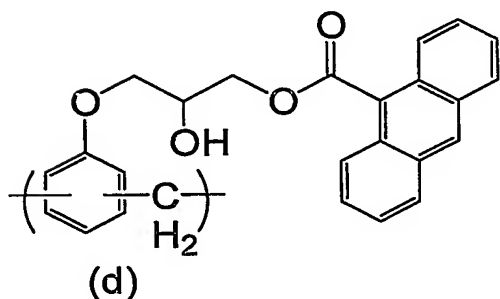
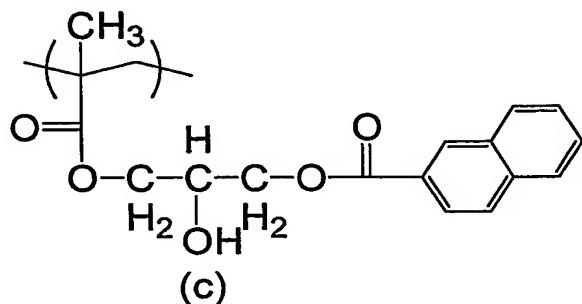
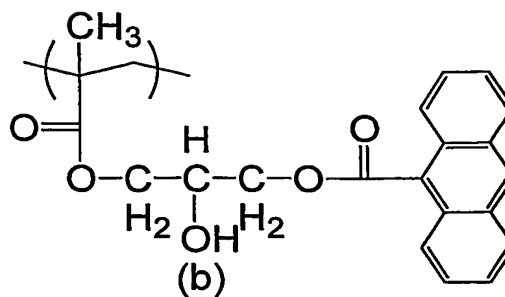
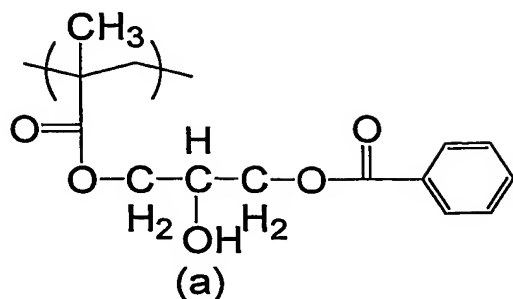
合は、特に限定されるものではない。必要に応じて、種々、変えることができる。有機材料が二つの成分からなる場合、各成分の有機材料に占める割合は、例えば、それぞれ1～99質量%であり、又はそれぞれ10～90質量%であり、また、それぞれ20～80質量%である。有機材料がポリマー、架橋性化合物及び吸光性化合物の三つの成分からなる場合、ポリマーが有機材料に占める割合は、例えば、30～99質量%であり、または50～95質量%であり、また、60～90質量%である。架橋性化合物及び吸光性化合物が有機材料に占める割合は、例えば、それぞれ0.1～69質量%であり、又はそれぞれ0.1～49質量%であり、また、それぞれ0.5～39質量%である。

本発明の下層膜形成組成物の有機材料として使用されるポリマーとしては、特にその種類が限定されるものではない。ポリエステル、ポリスチレン、ポリイミド、アクリルポリマー、メタクリルポリマー、ポリビニルエーテル、フェノールノボラック、ナフトールノボラック、ポリエーテル、ポリアミド、ポリカーボネート等の付加重合系ポリマー、縮重合系ポリマーを使用することができる。

本発明の下層膜形成組成物から形成される下層膜に反射防止機能を付与する場合には、下層膜中に、露光に使用される光を吸収する成分が含まれていることが必要である。

このような場合、吸光部位として機能する、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、トリアジン環、キノリン環、キノキサリン環等の芳香環構造を有するポリマーが好ましく使用される。

そのようなポリマーとしては、例えば、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、フェニルアクリレート、ナフチルアクリレート、アントリルメタクリレート、アントリルメチルメタクリレート、スチレン、ヒドロキシスチレン、ベンジルビニルエーテル、N-フェニルマレイミド等の付加重合性モノマーをその構造単位として含む付加重合系ポリマーや、フェノールノボラック、ナフトールノボラック等の縮重合系ポリマーが挙げられる。また、米国特許第6323310号明細書に記載されている、トリアジン化合物（商品名Cyme1303、Cyme11123）から製造されるポリマーが挙げられる。更に、下記（a）～（e）の構造単位を有するポリマーも挙げられる。



本発明の下層膜形成組成物から形成される多孔質下層膜に反射防止機能が求められていない場合には、吸光部位として機能する芳香環構造を有さないポリマーを使用することができる。そのようなポリマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、ビニルアルコール、アルキルビニルエーテル、アクリロニトリル、マレイミド、N-アルキルマレイミド、マレイン酸無水物等の芳香環構造を有さない付加重合性モノマーのみをその構造単位として含む付加重合系ポリマーが挙げられる。

本発明において、前記有機材料として付加重合系ポリマーが使用される場合、そのポリマーは単独重合体でもよく共重合体であってもよい。付加重合系ポリマ

一の製造には付加重合性モノマーが使用される。そのような付加重合性モノマーとしてはアクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル化合物、メタクリル酸エステル化合物、アクリルアミド化合物、メタクリルアミド化合物、ビニル化合物、スチレン化合物、マレイミド化合物、マレイン酸無水物、アクリロニトリル等が挙げられる。

アクリル酸エステル化合物としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ノルマルヘキシルアクリレート、イソプロピルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、フェニルアクリレート、アントリルメチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2,2,2-トリフルオロエチルアクリレート、2,2,2-トリクロロエチルアクリレート、2-ブロモエチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、2-メチル-2-アダマンチルアクリレート、5-アクリロイルオキシ-6-ヒドロキシノルボルネン-2-カルボキシリック-6-ラクトン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、グリシジルアクリレート等が挙げられる。

メタクリル酸エステル化合物としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ノルマルヘキシルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、フェニルメタクリレート、アントリルメチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート、2,2,2-トリクロロエチルメタクリレート、2-ブロモエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート、5-メタクリロイルオキシ-6-ヒドロキシノルボルネン-2-カルボキシリック-6-ラクトン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、グリシジルメタクリレート、2-フェニルエチルメタクリレート、ヒドロキシフェニルメタクリレート、ブロモフェニルメタクリレート等が挙げられる。

アクリルアミド化合物としては、アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ベンジルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-アントリルアクリルアミド等が挙げられる。

メタクリルアミド化合物としては、メタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N-ベンジルメタクリルアミド、N-フェニルメタクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、N-アントリルメタクリルアミド等が挙げられる。

ビニル化合物としては、ビニルアルコール、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、ビニル酢酸、ビニルトリメトキシシラン、2-クロロエチルビニルエーテル、2-メトキシエチルビニルエーテル、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン等が挙げられる。

スチレン化合物としては、スチレン、ヒドロキシスチレン、クロロスチレン、プロモスチレン、メトキシスチレン、シアノスチレン、アセチルスチレン等が挙げられる。

マレイミド化合物としては、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-ベンジルマレイミド、N-ヒドロキシエチルマレイミド等が挙げられる。

本発明において、前記有機材料として使用される縮重合系ポリマーとしては、例えば、グリコール化合物とジカルボン酸化合物との縮重合ポリマーが挙げられる。グリコール化合物としてはジエチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ブチレングリコール等が挙げられる。ジカルボン酸化合物としては、コハク酸、アジピン酸、テレフタル酸、無水マレイン酸等が挙げられる。また、例えば、ポリピロメリットイミド、ポリ(p-フェニレンテレフタルアミド)、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリアミド、ポリイミドが挙げられる。

本発明の下層膜形成組成物の有機材料として使用されるポリマーの分子量としては、重量平均分子量として、例えば、1000～1000000であり、また

は3000～300000であり、また、例えば5000～200000であり、または8000～100000である。

本発明の下層膜形成組成物の有機材料として使用される架橋性化合物としては、特にその種類が限定されるものではない。

架橋性化合物としては、メラミン化合物、置換尿素化合物、エポキシ基を含有するポリマー系架橋性化合物等が挙げられる。好ましくは、少なくとも2個の架橋形成置換基を有する架橋性化合物であり、メトキシメチル化グリコールウリル、またはメトキシメチル化メラミンなどの化合物である。例えば、テトラメトキシメチルグリコールウリル、ヘキサメトキシメチルメラミン、テトラメトキシベンゾグアナミン等である。又、テトラメトキシメチル尿素、テトラブトキシメチル尿素などの化合物も挙げられる。

これら架橋性化合物は自己縮合による架橋反応を起こすことができる。また、ポリマーや吸光性化合物と組み合わせて使用された場合、ポリマーや吸光性化合物中に水酸基やカルボキシル基等の架橋性置換基が存在する場合は、それらの架橋性置換基と架橋反応を起こす事ができる。

本発明の下層膜形成組成物が架橋性化合物を含んでいる場合、架橋反応ため、その組成物より形成される多孔質下層膜は強固な膜となる。即ち、半導体基板上に塗布された下層膜形成組成物の加熱による下層膜形成中に架橋反応が起こる。その結果、形成される多孔質下層膜はフォトレジストに使用される有機溶剤、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、トルエン、シクロヘキサノン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、乳酸エチル、乳酸ブチル等に対する溶解性が低いものとなる。

本発明の下層膜形成組成物の有機材料として使用される吸光性化合物としては、特にその種類が限定されるものではない。

吸光性化合物の種類、添加量を選択することによって、本発明の下層膜形成組成物より形成される多孔質下層膜の屈折率、減衰係数等の特性を調節することが

可能である。このような吸光性化合物としては、多孔質下層膜の上に設けられるフォトレジスト層中の感光成分の感光特性波長領域における光に対して高い吸収能を有する化合物が好ましく用いられる。吸光性化合物は1種のみを用いることもできるが、2種以上を組み合わせて用いることもできる。

吸光性化合物としては、例えば、フェニル化合物、ベンゾフェノン化合物、ベンゾトリアゾール化合物、アゾ化合物、ナフタレン化合物、アントラセン化合物、アントラキノン化合物、トリアジン化合物、トリアジントリオン化合物、キノリン化合物などを使用することができる。フェニル化合物、ナフタレン化合物、アントラセン化合物、トリアジン化合物、トリアジントリオン化合物等を用いることができる。

吸光性化合物としては、少なくとも1つの水酸基、アミノ基又はカルボキシル基を有するフェニル化合物、少なくとも1つの水酸基、アミノ基又はカルボキシル基を有するナフタレン化合物、少なくとも1つの水酸基、アミノ基又はカルボキシル基を有するアントラセン化合物が好ましく使用される。

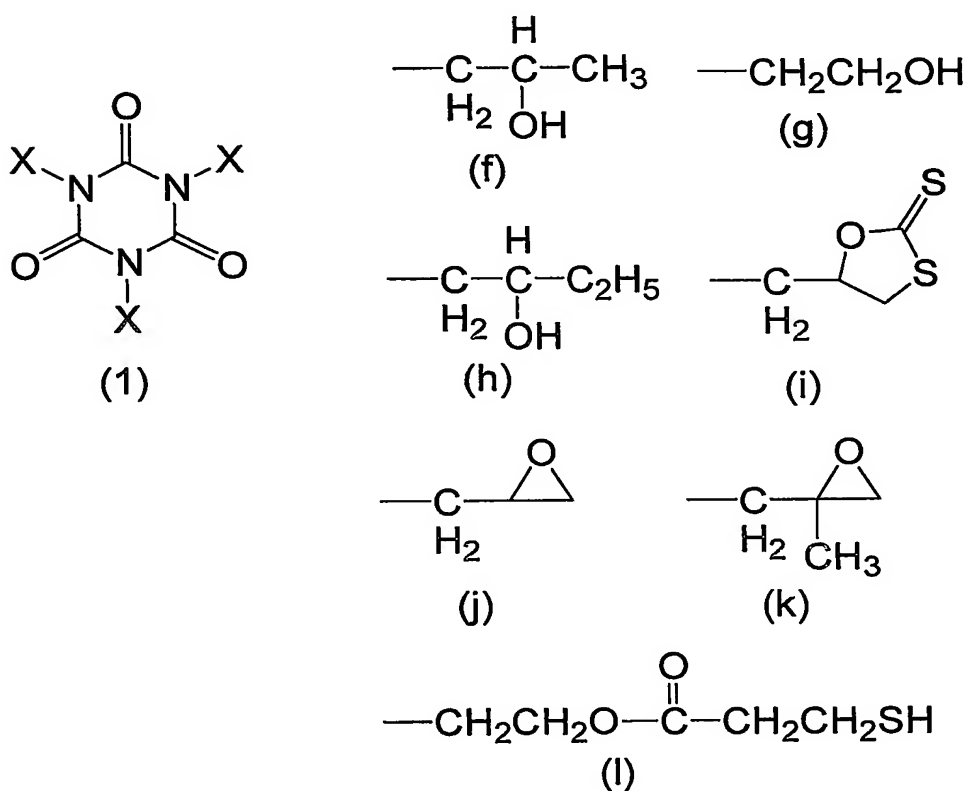
少なくとも1つの水酸基、アミノ基又はカルボキシル基を有するフェニル化合物としては、フェノール、プロモフェノール、4, 4'-スルフォニルジフェノール、tert-ブチルフェノール、ビフェノール、安息香酸、サリチル酸、ヒドロキシイソフタル酸、フェニル酢酸、アニリン、ベンジルアミン、ベンジルアルコール、シンナミルアルコール、フェニルアラニン、フェノキシプロパノール、4-プロモ安息香酸、3-ヨード安息香酸、2, 4, 6-トリプロモフェノール、2, 4, 6-トリプロモレゾルシノール、3, 4, 5-トリヨード安息香酸、2, 4, 6-トリヨード-3-アミノ安息香酸、2, 4, 6-トリヨード-3-ヒドロキシ安息香酸、2, 4, 6-トリプロモ-3-ヒドロキシ安息香酸等を挙げることができる。

少なくとも1つの水酸基、アミノ基、又はカルボキシル基を有するナフタレン化合物としては、1-ナフタレンカルボン酸、2-ナフタレンカルボン酸、1-ナフトール、2-ナフトール、1-アミノナフタレン、ナフチル酢酸、1-ヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸、3-ヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸、3, 7-ジヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸、6-プロモ-2-ヒド

ロキシナフタレン、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、等を挙げることができる。

少なくとも1つの水酸基、アミノ基、又はカルボキシル基を有するアントラセン化合物としては、9-アントラセンカルボン酸、9-ヒドロキシメチルアントラセン、1-アミノアントラセン、等を挙げることができる。

また、吸光性化合物としてはトリアジントリオン化合物も好ましく用いられル。トリアジントリオン化合物としては、式(1)：



の化合物を挙げることができる。ここで、式中、Xは(f)～(l)の基を表す。

本発明の下層膜形成組成物においては、種々の溶剤を使用することができる。そのような溶剤としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチル

エーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン等を用いることができる。これらの溶剤は単独で、または2種以上の組み合わせで使用される。

本発明における下層膜形成組成物の他の一つは、発泡性基を有するポリマー及び溶剤より成るもの、又は、発泡性基を有するポリマー、有機材料及び溶剤より成るものである。また、任意成分として架橋触媒、界面活性剤等を含むものである。下層膜形成組成物における固形分は、例えば0.1～50質量%であり、また、例えば5～40質量%であり、又は、10～35質量%である。ここで固形分とは、下層膜形成組成物の全成分から溶剤成分を除いたものである。

ここで、発泡性基を有するポリマーは必須の成分であり、下層膜を形成する成分であるとともに、下層膜を多孔質にするものである。有機材料は、下層膜を形成する成分である。また、本発明の下層膜形成組成物は、スピンコート法等により半導体基板上に塗布する態様で使用されるため、溶液である。

本発明の下層膜形成組成物が発泡性基を有するポリマー、有機材料及び溶剤より成る場合、その固形分における発泡性基を有するポリマーの割合としては、例えば50～95質量%であり、また、例えば60～90質量%であり、また、65～85質量%である、そして、固形分における有機材料の割合としては、例えば、5～50質量%であり、また、例えば10～40質量%であり、また、15～35質量%である。発泡性基を有するポリマーの割合がこれより小さい場合は、形成される下層膜の多孔質性が十分ではないものとなる。そして、有機材料及び溶剤としては前記と同様のものを使用することができる。

本発明の下層膜形成組成物には、酸化合物又は酸発生剤を添加することができる。酸化合物又は酸発生剤は、前記架橋反応の触媒としての役割を有するものである。

そのような酸化合物又は酸発生剤としては、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ピリジニウム-p-トルエンスルホン酸、サリチル酸、スルホサリチル酸、クエン酸、安息香酸、ヒドロキシ安息香酸等の酸化合物、又は、2, 4, 4, 6-テトラブロモシクロヘキサジエノン、2-ニトロベンジルトシレート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、フェニルビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、ベンゾイントシレート、N-ヒドロキシスクシンイミドトリフルオロメタンスルホネート等の酸発生剤が挙げられる。

これら酸化合物又は酸発生剤化合物の添加量は、固形分中で10質量%以下であり、例えば0.02~10質量%であり、また、例えば0.04~5質量%である。

さらに、本発明の下層膜形成組成物には、上記以外に必要な応じてレオロジー調整剤、接着補助剤、界面活性剤などを添加することができる。

レオロジー調整剤は、主に下層膜形成組成物の流動性を向上させ、特に加熱工程において、ホール内部への下層膜形成組成物の充填性を高める目的で添加される。具体例としては、例えば、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジイソブチルフタレート、ブチルイソデシルフタレート等のフタル酸誘導体、ジノルマルブチルアジペート、ジイソオクチルアジペート、オクチルデシルアジペート等のアジピン酸誘導体、ジノルマルブチルマレート、ジエチルマレート、ジノルマルマレート等のマレイン酸誘導体、メチルオレート、ブチルオレート、テトラヒドロフルフリルオレート等のオレイン酸誘導体、及びノルマルブチルステアレート、グリセリルステアレート等のステアリン酸誘導体を挙げることができる。これらのレオロジー調整剤は、下層膜形成組成物の固形分中で、20質量%未満の割合で添加される。

接着補助剤は、主に半導体基板あるいは反射防止膜又はフォトレジスト層と下

層膜の密着性を向上させ、特に現像において剥離しないようにする目的で添加される。具体例としては、例えば、トリメチルクロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン、クロロメチルジメチルクロロシラン等のクロロシラン類、トリメチルメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルビニルエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ジフエニルジメトキシシラン等のアルコキシシラン類、ヘキサメチルジシラザン、N, N'-ビス(トリメチルシリル)ウレア、ジメチルトリメチルシリルアミン、トリメチルシリルイミダゾール等のシラザン類、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のシラン類、ベンゾトリアゾール、ベンズイミダゾール、インダゾール、イミダゾール、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、ウラゾール、チオウラシル、メルカプトピリミジン等の複素環式化合物、1, 1-ジメチルウレア、1, 3-ジメチルウレア等の尿素化合物、を挙げることができる。これらの接着補助剤は、下層膜形成組成物の固形分中で、通常10質量%未満、好ましくは5質量%未満の割合で添加される。

本発明の下層膜形成組成物には、ピンホールやストレーション等の発生を抑え、また、塗布性を向上させるために、界面活性剤を添加することができる。界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフエノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフエノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブツクコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリスステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリスステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、商品名

エフトップEF301、EF303、EF352（（株）トーケムプロダクツ製）、商品名メガファックF171、F173、R-08、R-30（大日本インキ（株）製）、フロラードFC430、FC431（住友スリーエム（株）製）、商品名アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106（旭硝子（株）製）等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）等を上げることができる。これらの界面活性剤の添加量は、下層膜形成組成物の固形分中で、通常0.5質量%以下、好ましくは0.2質量%以下である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また2種以上の組み合わせで添加することもできる。

以下、本発明の下層膜形成組成物の使用について説明する。

半導体に用いる基板（例えば、シリコン／二酸化シリコン被覆基板、シリコンナイトライド基板、ガラス基板、ITO基板、ポリイミド基板、低誘電率材料（low-k材料）被覆基板等）の上に、スピナー、コーター等の適当な塗布方法により本発明の下層膜形成組成物が塗布され、その後、加熱することにより多孔質下層膜が形成される。加熱する条件としては、加熱温度60℃～250℃、加熱時間0.5～60分間の中から適宜、選択される。これにより、均一な空孔を有する多孔質下層膜が形成される。

次いで、その多孔質下層膜の上に、フォトレジスト層が形成され、その後、あらかじめ設定されたマスクを通して露光され、アルカリ性水溶液等の現像液によって現像され、パターン化されたフォトレジストが形成される。なお、必要に応じて露光後加熱（PEB：Post Exposure Bake）を行うこともできる。多孔質下層膜の上に形成されるフォトレジストとしては特に制限はなく、汎用されているネガ型フォトレジスト、ポジ型フォトレジストのいずれも使用できる。

その後、フォトレジストが除去された部分の多孔質下層膜がエッチングによって除去され、半導体基板を部分的に露出させる。エッチングは、前記のテトラフルオロメタン、パーフルオロシクロブタン等を用いて行なわれる。

本発明においては、下層膜が多孔質下層膜であるため、そのエッチングによる

除去は多孔質でない下層膜に比べ、短時間で完了することができる。その結果、フォトレジストの膜厚の減少量を抑えることができる。これにより、半導体基板の加工時に保護膜として使用されるパターン化されたフォトレジスト及び下層膜を形成することができる。

ドライエッチングによる除去は、その除去される層に含まれる芳香環構造の割合が大きくなるほどその速度が小さくなることが知られている。そのため、本発明の多孔質下層膜においては、そのドライエッチングによる除去の速度をより大きくしたい場合には、使用される下層膜形成組成物に含まれる芳香環構造の量を少なくすればよい。特に、その組成物中の発泡性基を有するポリマー成分又はポリマー成分に含まれる芳香環構造の量を少なくすればよい。よって、ドライエッチングによる除去速度の大きな多孔質下層膜が要求される場合には、その構造内に芳香環構造を有さない発泡性基を有するポリマー成分又はポリマーが好ましく用いられる。

ポジ型フォトレジストの現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第4級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類、等のアルカリ類の水溶液を使用することができる。さらに、上記アルカリ類の水溶液にイソプロピルアルコール等のアルコール類、アニオン系等の界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。これらの中で好ましい現像液は第四級アンモニウム塩、さらに好ましくはテトラメチルアンモニウムヒドロキシド及びコリンである。

また、本発明の多孔質下層膜の上層には、フォトレジストの塗布、形成前に反射防止膜層が塗布、形成されることがある。そこで使用される反射防止膜組成物としては特に制限はなく、これまでリソグラフィープロセスにおいて慣用されているものの中から任意に選択して使用することができ、また、慣用されている方

法、例えば、スピナー、コーターによる塗布及び焼成によって反射防止膜の形成を行なうことができる。反射防止膜組成物としては、例えば、吸光性化合物、樹脂及び溶剤を主成分とするもの、化学結合により連結した吸光性基を有する樹脂、架橋剤及び溶剤を主成分とするもの、吸光性化合物、架橋剤及び溶剤を主成分とするもの、吸光性を有する高分子架橋剤及び溶剤を主成分とするもの、等が挙げられる。これらの反射防止膜組成物はまた、必要に応じて、酸成分、酸発生剤成分、レオロジー調整剤等を含むことができる。吸光性化合物としては、反射防止膜の上に設けられるフォトレジスト中の感光成分の感光特性波長領域における光に対して高い吸収能を有するものであれば用いることができ、例えば、ベンゾフェノン化合物、ベンゾトリアゾール化合物、アゾ化合物、ナフタレン化合物、アントラセン化合物、アントラキノン化合物、トリアジン化合物等が挙げられる。樹脂としては、ポリエステル、ポリイミド、ポリスチレン、ノボラック樹脂、ポリアセタール樹脂、アクリル樹脂等を挙げることができる。化学結合により連結した吸光性基を有する樹脂としては、アントラセン環、ナフタレン環、ベンゼン環、キノリン環、キノキサリン環、チアゾール環といった吸光性芳香環構造を有する樹脂を挙げることができる。

本発明の下層膜形成組成物より形成される多孔質下層膜は、また、リソグラフィプロセスにおいて使用される光の波長によっては、その光に対する吸収を有することがあり、そのような場合には、基板からの反射光を防止する効果を有する層として機能することができる。さらに、本発明の多孔質下層膜は、基板とフォトレジストとの相互作用の防止するための層、フォトレジストに用いられる材料又はフォトレジストへの露光時に生成する物質の基板への悪作用を防ぐ機能とを有する層、加熱時に基板から生成する物質の上層フォトレジストへの拡散、悪作用を防ぐ機能を有する層、として使用することも可能である。

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、これによって本発明が限定されるものではない。

実施例

合成例 1

プロピレングリコールモノメチルエーテル 27.91 g に、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート 20.93 g とベンジルメタクリレート 6.98 g を溶解させ、反応液中に窒素を 30 分流通した後、70℃に昇温した。反応溶液を 70℃に保ちながらアゾビスイソブチロニトリル 0.3 g を添加し、窒素雰囲気下、70℃で 24 時間攪拌することにより、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートとベンジルメタクリレートの共重合ポリマーの溶液を得た。得られたポリマーの GPC 分析を行ったところ、重量平均分子量は 15000（標準ポリスチレン換算）であった。

合成例 2

乳酸エチル 30 g に、2-ヒドロキシエチルアクリレート 30 g を溶解させ、反応液中に窒素を 30 分流通した後、70℃に昇温した。反応溶液を 70℃に保ちながらアゾビスイソブチロニトリル 0.3 g を添加し、窒素雰囲気下、70℃で 24 時間攪拌することにより、ポリ（2-ヒドロキシエチル）アクリレートの溶液を得た。得られたポリマーの GPC 分析を行ったところ、重量平均分子量は 9800（標準ポリスチレン換算）であった。

実施例 1

合成例 1 で得たポリマー 5 g を含む溶液 10 g に、ヘキサメトキシメチルメラミン 1.15 g、ピリジニウム-p-トルエンスルホン酸 0.012 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 0.77 g 及びジメチルスルホキシド 8.66 g を加え、30.0%溶液とした後、発泡剤 4,4'-オキシビスベンゼンスルホンヒドライド 0.309 g（固形分中 5%）を添加した。そして、孔径 0.2 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、下層膜形成組成物の溶液を調製した。

実施例 2

合成例 1 で得たポリマー 5 g を含む溶液 10 g に、ヘキサメトキシメチルメラミン 1.15 g、ピリジニウム-p-トルエンスルホン酸 0.012 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 0.77 g、及びジメチルスルホキシド 8.66 g を加え、30.0%溶液とした後、発泡剤アゾジカルボンアミド 0.124 g（全固形分中 2%）を添加した。そして、孔径 0.2 μm のポリエチレン製

マイクロフィルターを用いて濾過し、下層膜形成組成物の溶液を調製した。

実施例 3

合成例 2 で得たポリマー 5 g を含む溶液 10 g に、ヘキサメトキシメチルメラミン 1.15 g、ピリジニウム-p-トルエンスルホン酸 0.012 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 0.77 g、及びジメチルスルホキシド 8.66 g を加え、30.0% 溶液とした後、発泡剤アゾジカルボンアミド 0.124 g（全固形分中 2%）を添加した。そして、孔径 0.2 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、下層膜形成組成物の溶液を調製した。

比較例 1

合成例 1 で得たポリマー 5 g を含む溶液 10 g に、ヘキサメトキシメチルメラミン 1.15 g、ピリジニウム-p-トルエンスルホン酸 0.012 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 0.77 g、及びジメチルスルホキシド 8.66 g を加え、30.0% 溶液とした。そして、孔径 0.05 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、発泡剤を含まない下層膜形成組成物の溶液を調製した。

比較例 2

合成例 2 で得たポリマー 5 g を含む溶液 10 g に、ヘキサメトキシメチルメラミン 1.15 g、ピリジニウム-p-トルエンスルホン酸 0.012 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 0.77 g、及びジメチルスルホキシド 8.66 g を加え、30.0% 溶液とした。そして、孔径 0.05 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、発泡剤を含まない下層膜形成組成物の溶液を調製した。

フォトレジスト溶剤への溶出試験

実施例 1～3 で得た下層膜形成組成物の溶液をスピナーにより、シリコンウエハ上に塗布した。ホットプレート上で 205℃ 5 分間加熱し、多孔質下層膜（膜厚 0.22 μm ）を形成した。この多孔質下層膜をフォトレジストに使用する溶剤、例えば乳酸エチル、並びにプロピレングリコールモノメチルエーテルに浸漬し、その溶剤に不溶であることを確認した。

フォトレジストとのインターミキシングの試験

実施例 1～3 で得た下層膜形成組成物の溶液をスピナーにより、シリコンウエハ上に塗布した。ホットプレート上で 205℃ 5 分間加熱し、多孔質下層膜（膜厚 0.50 μm ）を形成した。この多孔質下層膜の上層に、市販のフォトレジスト溶液（シプレー社製、商品名 APEX-E 等）をスピナーにより塗布した。ホットプレート上で 90℃ 1 分間加熱し、フォトレジストを露光後、露光後加熱を 90℃ で 1.5 分間行った。フォトレジストを現像させた後、多孔質下層膜の膜厚を測定し、実施例 1～3 で得た多孔質下層膜とフォトレジストとのインターミキシングが起こらないことを確認した。

ドライエッチング速度の試験

実施例 1～3、及び比較例 1、2 で得た下層膜形成組成物の溶液をスピナーによりシリコンウエハ上に塗布した。ホットプレート上で 205℃ 5 分間加熱し、多孔質下層膜（実施例 1～3）及び非多孔質の下層膜（比較例 1、2）（各々膜厚 0.22 μm ）を形成した。また、市販のフォトレジスト溶液（住友化学工業（株）製、商品名 PAR710）をスピナーによりシリコンウエハ上に塗布した。ホットプレート上で 120℃ 1 分間加熱し、フォトレジスト（膜厚 0.35 μm ）を形成した。そしてこれらを、日本サイエンティフィック製 RIE システム ES401 を用い、ドライエッチングガスとして CF_4 を使用した条件下でドライエッチング速度を測定した。

結果を表 1 に示す。ドライエッチング選択性は、フォトレジストのドライエッチング速度を 1.00 とした時の、下層膜のドライエッチング速度を示したものである。また、表中、A1 は 2-ヒドロキシプロピルメタクリレートとベンジルメタクリレートの共重合ポリマー、A2 はポリ（2-ヒドロキシエチル）アクリレート、B1 は 4,4'-オキシビスベンゼンスルホニルヒドラジド、B2 はアゾジカルボンアミドを示す。

表 1

	ポリマー	発泡剤	ドライエッチング選択性
実施例 1	A 1	B 1	1. 3 0
実施例 2	A 1	B 2	1. 2 0
実施例 3	A 2	B 2	1. 6 0
比較例 1	A 1	無し	1. 0 0
比較例 2	A 2	無し	1. 3 3

ポリマー A 1 の下層膜について比較すると、実施例 1、2 の下層膜形成組成物から得られた多孔質下層膜のエッチング速度は、比較例 1 の非多孔質の下層膜に比較して大きいことが確認された。また、ポリマー A 2 の下層膜について比較すると、実施例 3 の下層膜形成組成物から得られた多孔質下層膜のエッチング速度は、比較例 2 の非多孔質の下層膜に比較して大きいことが確認された。

ポリマーの種類に依存することなく、発泡剤の導入により、大きいエッチングの速度を有する多孔質下層膜が得られることが明らかになった。

多孔質下層膜のドライエッチング速度がフォトレジストのドライエッチング速度よりも高いことの必要性は、下層膜上に形成されたフォトレジストを現像し、その後でドライエッチングにより基板の下地を露出させる工程で、多孔質下層膜のドライエッチング速度の方がフォトレジストのドライエッチング速度よりも高くなる事により、フォトレジストが削り取られる前に多孔質下層膜が除去されるので、現像されたフォトレジストのパターンを正確に基板に転写する事ができるためである。

請 求 の 範 囲

1. 半導体基板上に多孔質下層膜を形成する工程、該多孔質下層膜の上にフォトレジストの層を形成する工程、前記多孔質下層膜と前記フォトレジストで被覆された半導体基板を露光する工程、前記露光後に前記フォトレジストを現像する工程、及び前記フォトレジストが現像除去された部分の多孔質下層膜をエッチングにより除去する工程、を含む、半導体装置の製造に用いるフォトレジストパターンの形成方法。
2. 前記半導体基板上に多孔質下層膜を形成する工程の前又は後に、反射防止膜又は平坦化膜を形成する工程を更に含む、請求項1に記載のフォトレジストパターンの形成方法。
3. 前記多孔質下層膜が、半導体基板上に発泡剤又は発泡性基を有するポリマーを含む下層膜形成組成物を塗布し、加熱することによって形成されるものである、請求項1に記載のフォトレジストパターンの形成方法。
4. 発泡剤、有機材料及び溶剤を含む、半導体装置の製造に使用される多孔質下層膜を形成するための下層膜形成組成物。
5. 発泡性基を有するポリマー及び溶剤を含む、半導体装置の製造に使用される多孔質下層膜を形成するための下層膜形成組成物。
6. 発泡性基を有するポリマー、有機材料及び溶剤を含む、半導体装置の製造に使用される多孔質下層膜を形成するための下層膜形成組成物。
7. 前記発泡剤が、加熱により分解し窒素、二酸化炭素又は水蒸気を発生するものである請求項4に記載の下層膜形成組成物。
8. 前記発泡性基を有するポリマーが、加熱により分解し窒素、二酸化炭素又は水蒸気を発生するものである請求項5又は請求項6に記載の下層膜形成組成物。
9. 前記有機材料が、ポリマー、架橋性化合物及び吸光性化合物からなる群から選ばれる少なくとも一つの成分を含むものである請求項4又は請求項6に記載の下層膜形成組成物。
10. 前記ポリマーが、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環及びトリアジン環からなる群から選ばれる少なくとも一つの芳香環構造を有するものである

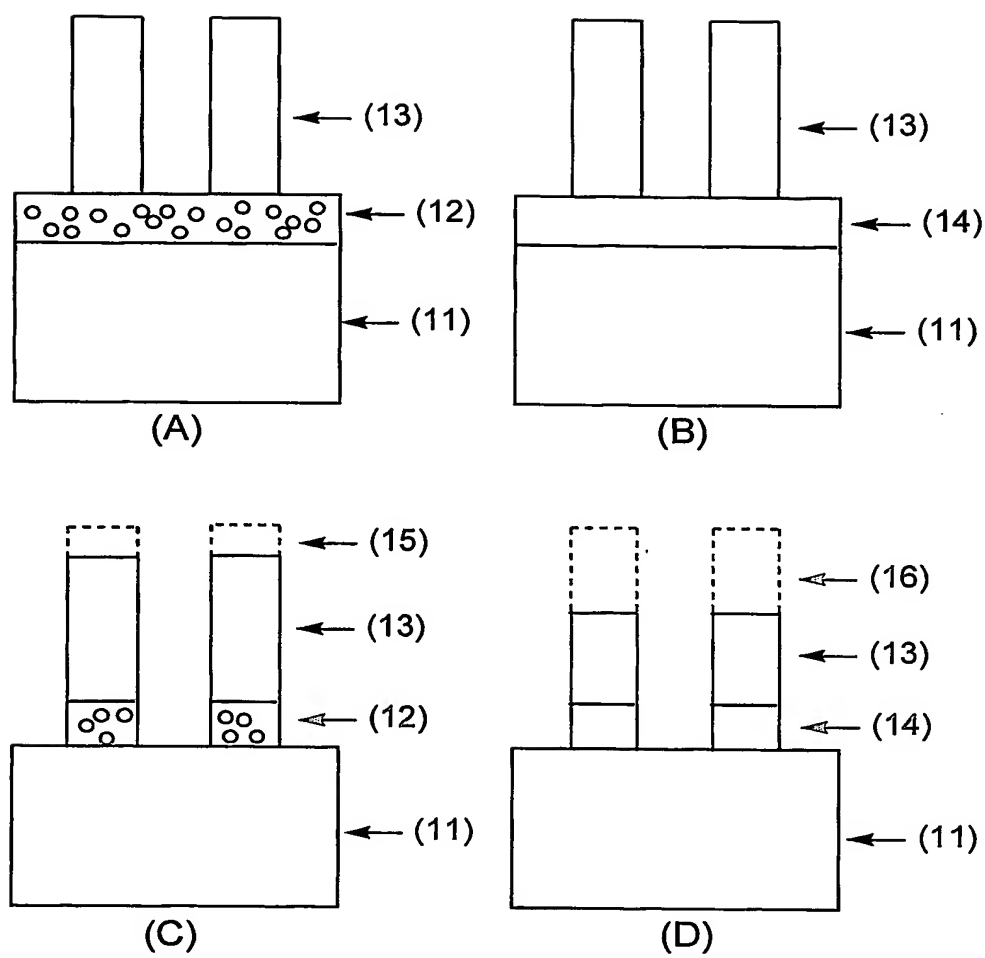
請求項 9 に記載の下層膜形成組成物。

1 1. 前記架橋性化合物が、少なくとも二つの架橋形成置換基を有するものである請求項 9 に記載の下層膜形成組成物。

1 2. 前記吸光性化合物が、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環及びトリアジントリオン環からなる群から選ばれる少なくとも一つの環構造を有するものである請求項 9 に記載の下層膜形成組成物。

1 3. 請求項 4 乃至請求項 1 2 のいずれか 1 項に記載の下層膜形成組成物を基板上に塗布し、加熱して多孔質下層膜を形成する工程、該多孔質下層膜上にフォトレジストの層を形成する工程、前記多孔質下層膜と前記フォトレジストで被覆された半導体基板を露光する工程、前記露光後に前記フォトレジストを現像する工程、及び前記フォトレジストが現像除去された部分の多孔質下層膜をエッチングにより除去する工程、を含む、半導体装置の製造に用いるフォトレジストパターンの形成方法。

図 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005446

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ G03F7/11, H01L21/027		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ G03F7/11, H01L21/027		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-207295 A (JSR Corp.), 26 July, 2002 (26.07.02), Full text & WO 02/39187 A1	1-13
X	JP 2002-207296 A (JSR Corp.), 26 July, 2002 (26.07.02), Full text & WO 02/39187 A1	1-13
Y	JP 2003-57828 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 28 February, 2003 (28.02.03), Par. No. [0114] & EP 1315045 A1 & US 2003-146416 A1 & WO 02/5035 A1 & CN 1440518 T	2
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 21 May, 2004 (21.05.04)		Date of mailing of the international search report 08 June, 2004 (08.06.04)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005446

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-272506 A (Japan Science and Technology Corp.), 05 October, 2001 (05.10.01), Full text; Figs. 1 to 3 (Family: none)	1-13
A	JP 2000-512402 A (Clariant International Ltd.), 19 September, 2000 (19.09.00), Full text & US 5994430 A1 & EP 978016 A1 & WO 98/49603 A1 & CN 1253639 T	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G03F7/11, H01L21/027

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G03F7/11, H01L21/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-207295 A (ジェイエスアール株式会社) 2002.07.26, 全文 & WO 02/39187 A1	1-13
X	JP 2002-207296 A (ジェイエスアール株式会社) 2002.07.26, 全文 & WO 02/39187 A1	1-13
Y	JP 2003-57828 A (日産化学工業株式会社) 200 3.02.28, 【0114】 & EP 1315045 A1 & US 2003-146416 A1 & WO 02/5 035 A1 & CN 1440518 T	2

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21.05.2004

国際調査報告の発送日

08.6.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中澤 俊彦

2H

9221

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-272506 A (科学技術振興事業団) 2001. 10. 05, 全文, 第1-3図 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2000-512402 A (クラリアント・インターナショナル・リミテッド) 2000. 09. 19, 全文 & US 5994430 A1 & EP 978016 A1 & WO 98/49603 A1 & CN 1253639 T	1-13